

PRV

PATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET
Patentavdelningen

Rec'd PCT/PTO 25 APR 2005 #2
PCT/SE 03/01908

REC'D 24 DEC 2003

WIPO

PCT

Intyg Certificate

Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med de handlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och registreringsverket i nedannämnda ansökan.

This is to certify that the annexed is a true copy of the documents as originally filed with the Patent- and Registration Office in connection with the following patent application.



(71) Sökande Erasteel Kloster AB, Söderfors SE
Applicant (s)

(21) Patentansökningsnummer 0203668-9
Patent application number

(86) Ingivningsdatum 2002-12-12
Date of filing

Stockholm, 2003-12-16

För Patent- och registreringsverket
For the Patent- and Registration Office

Sonia André
Sonia André

Avgift
Fee

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Best Available Copy

SAMMANSATT METALLPRODUKT OCH FÖRFARANDE FÖR FRAMSTÄLLNING AV EN SÅDAN PRODUKT

5 TEKNISKT OMRÅDE

Föreliggande uppfinning avser en sammansatt metallprodukt lämpad att användas som material i skärande, klippande, stansande och formande verktyg samt för slitdelar och konstruktionselement, där höga krav ställs på hårdhet och slitstyrka i kombination med adekvat hållfasthet. Uppfinningen avser även ett förfarande för framställning av en
10 sådan produkt.

UPPFINNINGENS BAKGRUND

För skärande, klippande, stansande och formande verktyg samt för slitdelar och andra konstruktionselement, där höga krav på hårdhet och slitstyrka ställs, används i dag
15 kallarbetsstål, snabbstål, hårdmetall och keramer, varvid snabbstål generellt kan anses vara mer kvalificerat än kallarbetsstål, hårdmetall mer kvalificerat än snabbstål och så vidare. Medan gränserna mellan kallarbetsstål och snabbstål allt mer suddats ut, främst genom utnyttjande av pulverteknik, finns emellertid ett betydande gap mellan snabbstål och högkvalificerad hårdmetall. Med hårdmetall skall härvid förstås "cemented
20 carbides", dvs. ett material med extremt hög halt av sammansintrade karbider i en bindmetall, som vanligen utgörs av en koboltbaslegering. Många försök har gjorts under de senaste femtio åren att överbrygga detta gap genom utveckling av stållegeringar med höga halter titankarbid. Ett tidigt förslaget material tillhörande denna kategori är känt under varunamnet "Ferro-TiC", som dock fått endast begränsad praktisk användning.
25 Ett annat material med varunamnet "Coronite" finns så långt det är bekant för sökanden, inte längre på marknaden, men var under sin tid föremål för US-patent 4,145,213.

Materialet enligt nämnda US 4,145,213 innehåller en mycket hög halt titankarbonitrid i en matrix av hårdbart stål. Enligt patentet innehåller dessa titankarbonitrid i sin tur en
30 större mängd kväve än kol. Enligt patentet kan materialet vidare tillverkas genom smältfassintring av en kallpressad pulverkropp, genom smältfassintring av en pulverkropp under tryck – så kallad trycksintring –, genom isostatisk varmtryckning eller genom pulver-smide av pulverkropp med eller utan närvaro av smält fas. Vid sintring med närvaro av smält fas måste, för undvikande av icke önskad korntillväxt av
35 hårdämnen, sintringen dock ske under kort tid vid sintringstemperaturen. Detta är en begränsning som är allvarig, eftersom den gör det svårt eller omöjligt att uppnå en önskvärt jämn fördelning av hårdämnen i grundmassan. Det är möjligt att detta är

anledningen till att ingen av de nämnda teknikerna, så långt är bekant för sökanden, kom att användas vid den kommersiella tillverkningen av Coronite-materialet. I stället tillverkades materialet genom extrusion, en dyrbar teknik som gjorde att materialet inte kunde konkurrera med varken snabbstål eller hårdmetall. Något annat material som kan
5 göra anspråk på att fylla "gapet" mellan snabbstål och hårdmetall är inte känt.

REDOGÖRELSE FÖR UPPFINNINGEN

Ändamålet med uppfinningen är att erbjuda ett nytt material som kan konkurrera med nu tillgängliga material för skärande, klippande, stansande och formande bearbetning
10 samt för andra produkter på vilka höga krav ställs med avseende på hårdhet och slitstyrka. I synnerhet är ett syfte att för åtminstone vissa applikationer erbjuda ett alternativ till hårdmetall (cemented carbides), vilket inte utesluter att materialet även ska kunna användas i åtminstone vissa applikationer där man i dag använder snabbstål, kallarbetsstål eller slitstarka konstruktionsstål.

15

Detta syfte kan uppnås enligt uppfinningen med en sammansatt metallprodukt som innehåller 30-90 vol-% av en hårdfas som har formen av väsentligen runda partiklar av huvudsakligen M(C,N)-karbonitrid eller M(C,N,O)-karbonitridoxid, gemensamt benämnda hårdfas av MX-typ, där M till minst 50 atom-% utgörs av titan och
20 atomprocentförhållandet mellan C och N skall tillfredsställa villkoret $0.1 < \frac{N}{C+N} < 0.7$, företrädesvis tillfredsställa villkoret $0.2 < \frac{N}{C+N} < 0.6$, lämpligen tillfredsställa villkoret $0.3 < \frac{N}{C+N} < 0.6$ och allra helst tillfredsställa villkoret $0.4 < \frac{N}{C+N} < 0.5$, vilka partiklar är väsentligen homogent dispergerade i en matrix av
härdbart stål.

25

Vid de arbeten som lett fram till den föreliggande uppfinningen har försök gjorts även med andra metaller än titan i nämnda hårdfas av MX-typ, såsom V, Nb och Hf. Dessa försök ledde inte till önskvärda resultat, då andelen av nämnda element var hög, vilket dock inte utesluter att goda resultat skulle kunna uppnås vid mer måttliga halter av dessa
30 metaller i MX-fasen. Även andra MX-fas bildande metaller skulle också kunna vara tänkbara, såsom Ta och Zr. Dock bedöms att M icke till mer än max. 40 atom-% i nämnda hårdfas av MX-typ får bestå av ett eller flera av de metaller som tillhör gruppen V, Nb, Ta, Hf och Zr. T.ex. skulle M kunna bestå av minst 5 och max. 30 atom-% V och/eller av minst 5 och max. 30 atom-% Nb, totalt dock max. 40 atom-%. Om Ta, Zr

och/eller Hf skall ingå bör, enligt en aspekt på uppfinningen, den totala halten uppgå till max. 3 atom-% av hela metallinnehållet i hårdfasen av MX-typ.

- Enligt en aspekt på uppfinningen består metallen M i nämnda hårdfas av MX-typ till
5 minst 70 atom-%, företrädesvis minst 80 atom-% och allra helst minst 90 atom-% av Ti.

Den totala halten av hårdfas av MX-typ uppgår enligt en aspekt på uppfinningen till 30-70 vol-%, företrädesvis 40-60 vol-% av metallprodukten.

- 10 Nämnda matrix består som ovan nämnts av ett hårdbart stål. I dess härdade och anlöpta tillstånd kan stålet även innehålla sekundärt utskiljda karbider, t.ex. vanadinkarbider, dvs. MC-karbider, med en storlek som understiger vad som kan observeras i ljusmikroskop. Vidare kan stålet innehålla primärkarbider typiska för snabbstål, t.ex. M_6C -karbider. Sålunda kan nämnda matrix jämte i matrixen förekommande, sekundärt
15 utskiljda MC-karbider samt hårdfas av annan typ än MX-typ, ha följande kemiska sammansättning i vikts-%:
- 0.3-3.0 C
från spår till max 2 Si
från spår till max 2 Mn
20 från spår till max 0.5 S
2-13 Cr
från spår till max 18 W
från spår till max 12 Mo
från spår till max 15 Co
25 från spår till max 10 V
från spår till max 2 Nb
rest Fe, dock minst 50 vikts-% Fe, samt normalt förekommande föroreningar från stålets tillverkning.
- 30 Uppfinningen syftar även till att erbjuda ett sätt att med god reproducerbarhet tillverka en sammansatt metallprodukt som innehåller 30-90 vol-% av en hårdfas som har formen av väsentligen runda partiklar av huvudsakligen M (C, N)-karbonitrid eller M (C,N,O)-karbonitridoxid, gemensamt benämnda hårdfas av MX-typ, vilka partiklar är väsentligen homogent dispergerade i en matrix av hårdbart stål. Enligt det
35 uppfinningsenliga sättet åstadkommes detta därigenom att en pulverblandning innehållande dels pulver av titankarbid, titannitrid och/eller titankarbonitrid i så stor mängd att dess innehåll av titanatomer motsvarar minst 50 % av metallatomerna i

- nämnda hårdfas av MX-typ i den slutliga metallprodukten, dels åtminstone huvuddelen av övriga beståndsdelar i den färdiga produkten, mals tillsammans, att av den malda produkten formas en kropp som smältfassintras vid en temperatur mellan 1350- 1600°C och därefter avkyls så att smältfasen bringas att stelna, varvid under nämnda
- 5 smältfassintring och efterföljande stelning nämnda hårdfaspartiklar av MX-typ får sin slutliga sammansättning och storlek. Företrädesvis har minst 90 % av antalet av nämnda MX-faspartiklar i ett betraktat snitt av materialet en storlek understigande 1 µm.

- Enligt en aspekt på sättet enligt uppfinningen regleras vidare mängden kol och kväve
- 10 regleras under den integrerade process som innefattar val och blandning av pulver; malning av pulverblandningen, formning av presskroppar av det malda pulvret samt smältfassintring, så att mängden kol och kväve i atom-% i nämnda hårdfas i den färdiga produkten tillfredsställer det värde på förhållandet $\frac{N}{C+N}$ som nämnts i det föregående.

- 15 Enligt en aspekt på sättet enligt uppfinningen utförs vidare malningen av pulverblandningen med en energiinsats av minst 10 MJ (megajoule) /kg pulver, företrädesvis minst 20 MJ/kg pulver. En energiinsats av 25 MJ/kg pulver har visat sig lämplig. Energiinsatsen bör, enligt en aspekt på uppfinningen, därför maximeras till 50 MJ/kg pulver, lämpligen maximeras till 40 MJ/kg pulver för att inte onödigtvis fördyra
- 20 tillverkningen.

- Typiskt för sättet att tillverka den sammansatta metallprodukten är att hårdfaspartiklarna av MX-typ blir jämnt dispergerade i nämnda matrix. Med jämnt dispergerade förstås härvid att högst 0.5 % av ett snitt genom produkten bör bestå av områden med en längd
- 25 av minst 8 µm i områdets längsta utsträckningsriktning, en bredd, i något parti av området, av minst 8 µm tvärs nämnda längsta utsträckningsriktning, och en yta av minst 50 µm², vilka områden saknar hårdfaspartiklar av MX-typ, och att högst 10 % och företrädesvis högst 5 % av snittet genom produkten består av områden med en längd av
- 30 minst 6 d i områdets längsta utsträckningsriktning, en bredd, i något parti av området, av minst 6 d i en riktning tvärs nämnda längsta utsträckning, och en yta av minst 9 πd², där d är medelvärdet på storleken hos hårdfaspartiklarna av MX-typ i partiklarnas längsta utsträckning i det betraktade snittet, vilka områden saknar hårdfaspartiklar av MX-typ.

- 35 Pulvret av titankarbid, titannitrid och/eller titankarbonitrid som används i pulverblandningen kan vara oxiderat. Vid utförda försök har det sålunda visat sig att

kraftigt oxiderat pulver kan användas utan att behöva reduceras, vilket är en väsentlig fördel från kostnadssynpunkt. Vid den fortsatta processen, innefattande malning, formning av presskroppar och sintring, behöver heller inga åtgärder vidtas för att förhindra ytterligare syreupptagning, vilket också är en fördel. Existerande syre i
5 pulverblandningen plus ytterligare upptaget syre under processen, förenar sig med titanet i nämnda hårdfas, där syret delvis ersätter kol och/eller kväve i hårdfasens kristallgitter, i vilket fall hårdfasen kan definieras som $M(C,N,O)$ -karbonitridoxid. Enligt en aspekt på uppfinningen innehåller denna hårdfas 0.01-4 atom-% syre av den totala halten av $C+N+O$ i hårdfasen.

10

Ytterligare aspekter och kännetecken på uppfinningen framgår av efterföljande beskrivning, diskussion samt av patentkraven.

KORT FIGURBESKRIVNING

15 Vid följande beskrivning av utförda försök kommer att hänvisas till bifogade ritningsfigurer, av vilka,

Fig. 1-Fig. 5 visar mikrostrukturer hos prover framställda av en pulverblandning innehållande TiC och TiN , varvid resulterande hårdfas har varierande
20 förhållande $\frac{N}{C+N}$,

Fig. 6-Fig. 10 visar mikrostrukturen hos en sammansatt produkt med en kemisk sammansättning enligt uppfinningen efter sintring vid varierande temperaturer mellan 1350 och 1540°C, och

Fig. 11
25 visar mikrostrukturen hos ett material med samma kemiska sammansättning, framställt genom hetisostatisk pressning (HIP-ning).

BESKRIVNING AV UTFÖRDA FÖRSÖK

Vid försöken användes som utgångsmaterial olika blandningar av pulverformig hårdfas, basmetallpulver och kol i form av grafitpulver. Hårdfasen utgjordes av vanadinkarbid
30 (VC), niobkarbid (NbC), hafniumkarbid (HfC), hafniumtitankarbid ((Hf,Ti)C), titannitrid (TiN) och titankarbid (TiC). Mer bestämt användes som hårdfas kommersiellt tillgängliga pulver av nämnda hårdfaser med en kornstorlek i storleksordningen 1 μm . Dessa pulver var starkt oxiderade och innehöll flera tusen ppm syre. Storleksordningen av syrehalten kan uppskattas till 4000 ppm (0.4 %) men kan även vara högre och uppgå
35 till storleksordningen 1 vikt-%. Basmetallpulvret bestod av ett kommersiellt tillgängligt snabbstål av sökandens egen tillverkning med varunamnet ASP 2030® med den

- nominella sammansättningen 1.28 C, 0.5 Si, 0.3 Mn, 4.2 Cr, 5.0 Mo, 3.1 V, 6.4 W, 8.5 Co, rest Fe och oundvikliga föroreningar. Detta pulver utgjordes av ett gasatomiserat pulver, som siktats till en maximal kornstorlek av 125 µm. En målsättning vid försöken var att matrix i den färdiga sammansatta produkten skulle ha väsentligen samma sammansättning som matrix i det tillsatta stålpulvret av typ ASP 2030® efter härdning. Därför tillsattes i pulverblandningarna även kol i form av pulverformig grafit i varierande mängd.

- De olika pulverblandningarna maldes i en så kallad attritor-kvarn, som är en typ av kulkvarn med malkulor av kullagerstål. Till skillnad från konventionella kulkvarnar, där rotationen av kvarnhuset tillför energi till malkulorna, tillförs i en attritor-kvarn energin till kulorna av en roterande propeller, varigenom malkropparna kan få en mycket hög hastighet och därmed överföra större energi till den produkt som mals. Energiinsatsen/tid är sålunda i en attritor-kvarn ca femton gånger större än i en mer konventionell kulkvarn. Detta har betydelse för homogeniseringen av det material som mals. Vid malningen krossas, deformeras och återfogas partiklar ständigt. Genom den deformation som ingår som en viktig del i denna behandling tillförs en stor mängd dislokationsenergi till malprodukten, så att det malda materialet får ett ändrat, högre energitillstånd. Den på detta sätt tillförda energin till det malda pulvret uppgick till ca 25 MJ (Megajoule) /kg pulver. Vid malningen användes ingen malvätska. Malningen utfördes i kvävgas, vilket medförde upptag av kväve i produkten. Även upptag av syre genom oxidation förekom vid pulverhanteringen.

- De sålunda malda pulverblandningarna pressades till råpresskroppar utan tillsats av bindemedel (pressing aid).

- Råpresskropparna konsoliderades genom smältfassintring (liquid phase sintering) i vakuumugn, med grafitelement som värmekälla (graphite electric heater). Sintringstemperaturerna varierade från 1300 till 1540°C med en hålltid av 30 min vid sintringstemperaturen.

Före mekaniska tester härdades proverna från 1180°C, följt av anlöpning 3 x 560°C/1 h.

- Försöksserie I: prover innehållande vandadinkarbid (VC) och titannitrid (TiN)
I denna försöksserie tillverkades tre olika legeringar, benämnda legering 63, 64 respektive 65. Förutom VC, TiN, basmetallen ASP 2030® och kol i form av grafitpulver

tillsattes i denna försöksserie även en mindre mängd pulverformig kromkarbid, Cr_3C_2 . De ingående ingredienserna i pulverblandningarna framgår av Tabell 1.

Tabell 1 Ingående ingredienser (gram) i pulverblandningarna

5

Legering nr	63	64	65
	g	g	g
ASP 2030®	1668	1668	1668
VC	490	530	570
TiN	295	257	220
Cr_3C_2	36	36	36
Kol (grafit)	12	12	12

Pulverblandningarna maldes i tio timmar i attritorkvarn med en energiinsats av ca 25 MJ/kg pulver, pressades till råpresskroppar och sintrades på sätt som beskrivits ovan. Mikrostrukturen hos prover sintrade vid 1300, 1350 och 1400°C studerades. Som
 10 jämförelse studerades även prover av samma pulverblandningar som konsoliderats genom hetisostatisk pressning (HIP-ning). Studierna visade att man med dessa pulverblandningar kan uppnå hög täthet och liten hårdfasstorlek efter sintring. Emellertid kunde även noteras att homogeniteten hos legeringarna inte förbättrades genom sintringen vid jämförelse med HIP-at material. Dessutom förekom abnorm
 15 tillväxt av hårdfaspartiklarna, i synnerhet i vissa större områden, i alla de tre legeringarna, 63, 64 och 65.

Försöksserie II: prover innehållande niobkarbid (NbC) och titankarbid (TiN)

Tre blandningar av pulver av baslegeringen ASP 2030®, niobkarbid, titannitrid och kol
 20 (grafit) med samma fysiska karaktär som i försöksserie I iordningställdes. Blandningarnas sammansättning framgår av Tabell 2.

Tabell 2 Ingående ingredienser (gram) i pulverblandningarna

Legering nr	74	75	76
	g	g	g
ASP 2030®	1248	1274	1302
NbC	544	430	310
TiN	198	286	378
Kol (grafit)	10	10	10

- Efter malning enligt ovan och framställning av råpresskroppar, framställdes konsoliderade prover genom dels HIP-ning, dels smältfassintring vid 1350 och 1400°C. Mikrostrukturstudier av proverna visade att man genom HIP-ning fick en förhållandevis homogen mikrostruktur. Homogeniteten efter sintring var däremot inte god. Detta kan sannolikt tillskrivas mycket dålig vätning mellan hårdfasen och den smälta fasen. Denna typ av legering med hög andel NbC bedöms därför inte vara lämpad att smältfassintra.

Försöksserie III; prover innehållande HfC, (Hf,Ti)C och TiN

- Pulverblandningar med sammansättning enligt Tabell 3 iordningställdes. Även dessa pulver hade samma fysiska karaktär som i försöksserie I och II.

Tabell 3 Ingående ingredienser (gram) i pulverblandningarna

Legering nr	66	67	68
	g	g	g
ASP 2030®	1188	1188	1188
HfC	984	590	262
(Hf,Ti)C	-	525	971
TiN	328	197	79
Kol (grafit)	15	15	15

- Även dessa pulverblandningar av samma fysiska karaktär som i de tidigare försöksserierna maldes på analogt sätt som i försöksserie I och II, varefter framställdes råpresskroppar. Dessa konsoliderades genom HIP-ning, respektive sintring vid 1400°C. Mikrostrukturstudier kunde icke påvisa någon signifikant förbättring av homogeniteten genom sintring vid 1400°C och vid 1540°C.

Försöksserie IV; prover innehållande TiC och TiN

- De ingående ingredienserna i pulverblandningarna som framställdes i denna försöks-serie framgår av Tabell 4. I Tabell 5 redovisas de nominella kemiska samman-sättningarna (riktvärden). Den typiska karaktären hos pulvret var densamma som i föregående försöksserier.

Tabell 4 Ingående ingredienser (gram) i pulverblandningarna

Legering nr	83	69	84	70	71	72	73
	g	g	g	g	g	g	g
ASP 2030®	1364	1697	1360	1692	1687	1682	1677
TiC	583	652	468	517	387	259	125
TiN	46	135	166	276	411	545	684
Kol (grafit)	7	23	7	23	22	21	20

De ingående ingredienserna i pulverblandningarna var så valda att endast halterna av kol och kväve varierades, medan övriga element förekom i väsentligen lika höga halter i blandningarna. Sålunda innehöll den kemiska sammansättningen hos pulverblandningarna i vikts-%: 0.39 Si, 0.18 Mn, 2.66 Cr, 3.34 Mo, 4.18 W, 2.05 V, 5.60 Co och 25.3 Ti. Syrehalten var enligt uppgift från tillverkaren ca. 0.27 vikts-%. Resten utgjordes av järn, kol och kväve. Pulverblandningarnas innehåll av kol och kväve framgår av tabell 5.

Tabell 5 Pulverblandningarnas innehåll av kol och kväve, vikts-%

Legering nr	69	70	71	72	73	83	84
	%	%	%	%	%	%	%
C	6.80	5.22	4.19	3.15	2.07	6.88	5.75
N	1.20	2.47	3.67	4.87	6.12	0.52	1.85

Pulverblandningarna maldes i attritor-kvarn på sätt som beskrivits i det föregående, dvs. under en tid av 10 timmar med en energiinsats av 25 MJ/kg pulver. Av det malda pulvret framställdes råpresskroppar, som konsoliderades dels genom HIP-ning, dels genom smältfassintring vid varierande temperaturer mellan 1300 och 1540°C under en hålltid av 30 min vid sintringstemperaturen.

Vid studium av de sintrade provernas mikrostrukturer visade det sig att mikrostrukturens homogenitet, varmed i detta sammanhang förstås hårdfaspartiklarnas mer eller mindre jämna fördelning i matrixlegeringen, varierade med provernas kemiska sammansättning. Fig. 1-Fig. 5 visar mikrostrukturerna hos prover av legeringarna 69, 70, 71, 72 och 73 efter smältfassintring vid 1480°C. Sålunda uppvisade legeringarna 70 och 71 en relativt homogen struktur och fina hårdfaspartiklar med storlekar väl under 1µm. Legering 69 hade en jämförelsevis grövre hårdfasstruktur. Sämre homogenitet samt högre porositet hade legering 72 och sämst homogenitet och högst porositet hade legering 73. Skillnaderna kan tillskrivas någon av följande faktorer: den kemiska

- sammansättningen hos pulverblandningarna, kemiska reaktioner mellan ingående element under smältfassintringen, samt upptagning eller avgång av lätta element under malningen och sintringen. Sålunda kan kol ha tagits upp vid sintringen från värmeelement av grafit. Även syre kan tas upp från omgivningen liksom kväve under malningsprocessen. Vid smältfassintringen inlöses olika element vidare i den smälta fasen och införlivas i MX-fasen, så att M icke uteslutande kommer att utgöras av titan utan i någon grad även av vanadin och andra metaller från basmetallen ASP 2030®. En mindre del titan torde även inlösas i smältan, ehuru lösligheten för titan är låg. Utan att binda uppfinningen vid några speciella teorier kan det antas att reaktionskinetiken är förhållandevis låg, åtminstone vid vissa av legeringarna, vilket är gynnsamt eftersom det gör det möjligt att utföra smältfassintringen vid hög temperatur under lång tid utan att karbiderna förgrovas i oacceptabel grad. Kol kan anses befrämja vätningen mellan hårdfasen och smältafasen, men en viss mängd kväve synes också vara nödvändig i hårdfasen för att stabilisera denna och även för att medge ett upptag av syre, genom att syret ersätter en del kol och/eller kväve i hårdfasens kristallgitter. Förekommande M_6C -karbider bedöms också gå in i smältan vid sintringen och vid stelnandet bilda ett nätverk runt M (C, N, O)-partiklarna, en effekt som kan minimeras t.ex. genom val av lämplig basmetall med lägre halt av W och Mo.
- 20 För att utreda betydelsen av den kemiska sammansättningen hos främst hårdfas-partiklarna har den kemiska sammansättningen i hårdfasen, och även i matrixlegeringen, studerats med hjälp av olika tekniker. Tillämpad teknik var EDS-analys (Energy Dispersive Spectroscopy) samt Thermo-Calc-beräkning. I Tabell 6 och 7 anges de sålunda enligt Thermo-Calc-beräknade sammansättningarna för hårdfasen och för
- 25 matrix för några valda legeringar sintrade vid 1480°C vid härdningstemperaturen 1180°C. I Thermo-Calc-beräkningarna har syrehalten icke beaktats. Denna beräknas vara försumbar i matrix men i hårdfasen uppgå till cirka 4 atom-% av totala halten av C+N+O i hårdfasen.

Tabell 6 Beräknad kemisk sammansättning hos hårdfasen i smältfassintrade prover, atom-%, samt förhållandet $\frac{N}{N+C}$ i hårdfasen

Legering nr	Ti %	V %	Cr %	Fe %	Co %	Mo %	W %	C %	Si %	N %	$\frac{N}{N+C}$
69	45,7	3,30	0,33	0,43	spår	0,76	0,75	39,3	spår	9,41	0,19
70	45,6	3,25	0,27	0,99	spår	0,27	0,28	33,4	spår	15,9	0,32
71	46,5	3,01	0,08	0,93	spår	0,05	0,05	27,3	spår	22,1	0,45
72	46,2	2,61	0,03	1,48	spår	0,01	0,01	18,7	spår	30,9	0,62
73	46,7	2,17	0,01	1,53	spår	spår	spår	14,0	spår	35,6	0,72

5 **Tabell 7** Beräknad kemisk sammansättning hos matrix i smältfassintrade prover, atom-%

Legering nr	Ti %	V %	Cr %	Fe %	Co %	Mo %	W %	C %	Si %	N %
69	spår	0,14	4,24	80,7	8,76	1,86	0,92	1,79	1,29	spår
70	spår	0,15	4,27	79,7	9,06	1,65	0,84	2,65	1,33	spår
71	spår	0,37	4,47	80,2	9,03	1,90	1,03	1,30	1,33	spår
72	spår	0,65	4,56	80,0	9,08	1,98	1,07	1,02	1,31	spår
73	spår	1,06	4,59	79,7	8,94	2,24	1,22	0,61	1,29	spår

- 10 Genom studier av de mikrostrukturer som visas i Fig. 1-5 och med ledning av de kemiska sammansättningarna hos hårdfasen enligt Tabell 6 kan den konklusionen dras att hårdfasen bör ha balanserade halter av kol och kväve, uttryckta i atom-%, såsom även angetts i den inledande redogörelsen för uppfinningen liksom i patentkraven.

- 15 Fig. 1 visar att legering 69, erhåller en mycket god homogenitet och med hårdfaspartiklar som är i medeltal ca 0,8 μm stora och med endast enstaka partiklar med storlekar överstigande 1 μm genom sintring vid 1480°C, men att homogeniteten blir allt sämre och hårdfaspartiklarna allt mindre ju större kväveandelen är i hårdfasen, vilket illustreras av Fig. 4-5. För att testa om homogeniteten hos ett prov i vilket hårdfasen innehåller ungefär lika mycket kväve som kol undersöktes prover av legering 71 efter
20 smältfassintring vid varierande temperaturer mellan 1350 och 1540°C. Även ett HIP-at prov av denna legering studerades. De resulterande mikrostrukturerna visas i Fig. 6-11. Mikrostrukturen efter sintring vid 1480°C har visats i Fig. 3. Av Fig. 6 framgår att strukturen efter sintring vid 1350°C var i det närmaste lika inhomogen som efter HIP-

ning, Fig. 11, men att den genom sintring vid en temperatur överstigande 1480°C fick god homogenitet med mycket jämnt dispergerade hårdfaspartiklar med partikelstorlekar väl understigande 1 µm, såsom visas i Fig. 9 och 10.

- 5 En god homogenitet befrämjas enligt ovan av ett enligt uppfinningen reglerat förhållande $\frac{N}{C+N}$. Detta framgår av Tabell 6 och Tabell 8. Den senare tabellen visar även att ökad sintringstemperatur effektivt förbättrar mikrostrukturens homogenitet, om det enligt uppfinningen gällande förhållandet $\frac{N}{C+N}$ är uppfyllt. Tabell 8 visar den
- 10 sammanlagda ytan hos större områden i procent av en studerad yta av ett snitt genom materialet, vilka större områden saknar de iakttagbara partiklar av nämnda MX-fas, och hade en längd av minst 6 d i områdets längsta utsträkningsriktning, en bredd, i något parti av området, av minst 6 d i en riktning tvärs nämnda längsta utsträckning, och en yta av minst $9\pi d^2$, där d är medelvärde på storleken hos hårdfaspartiklarna av MX-typ
- 15 "tomma" områden kan endast delvis tillskrivas otillräcklig malning före sintringen, ehuru särskilt malningen av legeringsmetallen, som i exemplen utgjordes av snabbstålet ASP 2030®, bedöms vara av särskild betydelse. Om denna är otillräcklig kan man befara att homogeniteten genom sintringen inte blir tillräcklig även om villkoret för $\frac{N}{C+N}$ är
- 20 uppfyllt och sintringstemperaturen höjs till maximalt möjlig nivå. I Tabell 8 har även resultat för HIP-at material infogats.

Tabell 8 Andel större områden utan iakttagbara MX-fas partiklar i % av total studerad yta

Legering nr	69	70	71	72	73
HIP/Sintringstemperatur °C	%	%	%	%	%
HIP	39	33	38	42	42
1350	30		33	33	
1380	28	20		32	
1400	7		16		
1430	<5	10	25		
1480	<5	<5	20	23	32
1510		<5		17	21
1540		<5		13	11

De prover som framställdes i försöksserie IV utsattes även för mekaniska tester. Efter
hårdning genom upplösningsbehandling vid 1180°C, avkylning till rumstemperatur
samt anlöpning tre gånger vid 560°C, varje gång under 1 timme, uppgick hårdheten vid
tester utförda enligt Vickers hårdhetsmätning till mellan ca 1080 och 1180 HV30, då
5 proverna hade nominell sammansättning. Upptag av kol och kväve gav för vissa
legeringar hårdhetsökning upp till mellan 1250 och 1300 HV30.

Segheten kvantifierades inte i absoluta tal vid seghetsmätningar. Vid jämförelse med
prover som framställts genom HIP-ning kunde emellertid ingen systematisk skillnad
10 mellan HIP-ade prover och prover som smältfassintrats enligt uppfinningen noteras.

DISKUSSION

Som framgår av föregående redovisning av utförda försök har i försöksserie IV noterats
mycket goda resultat som erhållits då man som utgångsmaterial använt pulver-
15 blandningar innehållande titankarbid och titannitrid och i övrigt reglerat processen så att
innehållet av kol i den erhållna hårdfasen uppnått de balanserade relationer som angetts
i det föregående. Även malningens och sintringstemperaturens betydelse för att
åstadkomma önskad mikrostruktur har behandlats. Däremot har betydelsen av
matrixlegeringens sammansättning inte närmare analyserats. Som baslegering har i
20 pulverblandningen använts ett snabbstål av typ ASP 2030®. Detta stål ger en
grundmassa (matrix) i den färdiga produkten, vilken grundmassa kan hårdas till en
hårdhet ≥ 500 HV 30. Det är dock inte säkert att den kemiska sammansättningen hos
detta snabbstål är den mest lämpade för att i kombination med övriga tillsatser i pulver
blandningen ge en matrix med optimal kemisk sammansättning. Till exempel innehåller
25 ASP 2030® en förhållandevis hög halt av metaller som kan bilda M_6C -karbider.
Visserligen kan dessa upplösas vid smältfassintringen enligt uppfinningen, men kan
återbildas i matrix och/eller på $M(C, N)$ - eller $M(C, N, O)$ -faspartiklarna, vilket kan
vara ogynnsamt. I stället för ASP 2030® kan därför ett snabbstål med lägre halt av W
och Mo vara mer lämpligt. Även andra stållegeringar är tänkbara, snabbstål såväl som
30 andra hårdbara stål, t.ex. kallarbetsstål. Företrädesvis bör som baslegering dock
användas ett stål, som i kombination med övriga ingredienser ger en matrix i det färdiga
materialet, vilken grundmassa kan hårdas till en hårdhet ≥ 500 HV 30 efter anlöpning.

Även innehållet av hårdfas i pulverblandningen kan varieras. Förutom titankarbid-
35 titannitrid- och/eller titankarbonitridpulver kan man, åtminstone för vissa applikationer,
sålunda tänka sig måttliga tillsatser av andra karbider eller nitrider av MX-typ, såsom
VC, NbC, TaC, ZrC, HfC, och/eller (HfTi)C och motsvarande nitrider, dock max 30

- mol-% räknat på den totala mängden erhållen hårdfas av MX-typ i den färdiga produkten. En fördel med att t.ex. stimulera bildandet av blandkarbonitrider i vilka en signifikant mängd vanadin ingår, kan vara att bildandet av ett tätt material påskyndas även vid sintring vid relativt låg temperatur, vilket skulle kunna motivera tillsättandet av
- 5 en viss mängd VC i pulverblandningen eller en högre halt vanadin i legeringsmetallen. T.ex. niobkarbid i pulverblandningen skulle vidare kunna stimulera malningen. Man kan även tänka sig att blandkarbonitrider blir hårdare än rena titankarbonitrider eller titankarbonitridoxider, vilket skulle kunna öka den framställda metallproduktens hårdhet.

1000000

PATENTKRAV

1. Sammansatt metallprodukt, k ä n n e t e c k n a d av att den innehåller 30-90 vol-% av en hårdfas som har formen av väsentligen runda partiklar av huvudsakligen M(C,N)-karbonitrid eller M(C,N,O)-karbonitridoxid, gemensamt benämnda hårdfas av MX-typ, där M till minst 50 atom-% utgörs av titan och atomprocentförhållandet mellan C och N skall tillfredsställa villkoret $0.1 < \frac{N}{C+N} < 0.7$, vilka partiklar är väsentligen homogent dispergerade i en matrix av hårdbart stål.
2. Produkt enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av att atomprocentförhållandet mellan C och N i nämnda hårdfas av MX-typ skall tillfredsställa villkoret $0.2 < \frac{N}{C+N} < 0.6$.
3. Produkt enligt krav 2, k ä n n e t e c k n a d av att atomprocentförhållandet mellan C och N i nämnda hårdfas av MX-typ skall tillfredsställa villkoret $0.3 < \frac{N}{C+N} < 0.6$.
4. Produkt enligt krav 3, k ä n n e t e c k n a d av att nämnda atomprocentförhållandet mellan C och N i nämnda hårdfas av MX-typ skall tillfredsställa villkoret $0.4 < \frac{N}{C+N} < 0.5$.
5. Produkt enligt något av kraven 1-4, k ä n n e t e c k n a d av att 90 % av antalet av nämnda hårdfaspartiklar har en storlek vars längsta utsträckning understiger 1 μm i ett betraktat snitt av produkten.
6. Produkt enligt något av kraven 1-5, k ä n n e t e c k n a d av att högst 10 % av ett snitt genom produkten består av områden med en längd av minst 6 d i områdets längsta utsträckningsriktning, en bredd, i något parti av området, av minst 6 d i en riktning tvärs nämnda längsta utsträckning, och en yta av minst $9\pi d^2$, där d är medelvärdet på storleken hos hårdfaspartiklarna av MX-typ i partiklarnas längsta utsträckning i det betraktade snittet, vilka områden saknar hårdfaspartiklar av MX-typ.
7. Produkt enligt något av kraven 1-6, k ä n n e t e c k n a d av att högst 0.5 % av ett snitt genom produkten består av områden med en längd av minst 8 μm i områdets längsta utsträckningsriktning, en bredd, i något parti av området, av minst 8 μm tvärs nämnda längsta utsträckningsriktning, och en yta av minst 50 μm^2 , vilka områden saknar hårdfaspartiklar av MX-typ.

8. Produkt enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av att M i nämnda hårdfas till minst 70 atom-% utgörs av titan.
- 5 9. Produkt enligt något av kraven 1-7, k ä n n e t e c k n a d av att M i nämnda hårdfas av MX-typ till max. 30 atom-% består av en eller flera av de metaller som tillhör gruppen V, Nb, Ta, Hf och Zr.
- 10 10. Produkt enligt något av kraven 1-9, k ä n n e t e c k n a d av att M i nämnda hårdfas till minst 80 atom-% består av Ti.
11. Produkt enligt krav 10, k ä n n e t e c k n a d av att M i nämnda hårdfas till minst 90 atom-% består av Ti.
- 15 12. Produkt enligt något av kraven 1-11, k ä n n e t e c k n a d av att M i nämnda hårdfas av MX-typ till minst 5 atom-% består av V.
13. Produkt enligt krav 12, k ä n n e t e c k n a d av att M i nämnda hårdfas till max. 15 atom-% består av V.
- 20 14. Produkt enligt något av kraven 1-13, k ä n n e t e c k n a d av att M i nämnda hårdfas till minst 5 atom-% består av Nb.
- 25 15. Produkt enligt krav 14, k ä n n e t e c k n a d av att M i nämnda hårdfas till max. 15 atom-% består av Nb.
16. Produkt enligt något av kraven 1-15, k ä n n e t e c k n a d av att M till max. 3 atom-% består av Ta, till max. 3 atom-% av Zr och till max. 3 atom-% av Hf.
- 30 17. Produkt enligt krav 16, k ä n n e t e c k n a d av att nämnda hårdfas icke innehåller Ta, Zr eller Hf över föroreningshalt.
18. Produkt enligt något av kraven 1-17, k ä n n e t e c k n a d av att den innehåller 30-70 vol-% av nämnda hårdfas av MX-typ.
- 35 19. Produkt enligt krav 18, k ä n n e t e c k n a d av att den innehåller 40-60 vol-% av nämnda hårdfas av MX-typ.

20. Produkt enligt något av kraven 1-19, k ä n n e t e c k n a d av att nämnda hårdfas av MX-typ innehåller syre i en halt av 0.01-4 atom-% av den totala halten av C+N+O i hårdfasen.
- 5
21. Produkt enligt något av kraven 1-20, k ä n n e t e c k n a d av att nämnda matrix jämte i matrixen förekommande, sekundärt utskiljda MC-karbider samt hårdfas av annan typ än MX-typ har följande kemiska sammansättning i vikts-%:
- 0.3-3.0 C
- 10 från spår till max 2 Si
från spår till max 2 Mn
från spår till max 0.5 S
2-13 Cr
från spår till max 18 W
- 15 från spår till max 12 Mo
från spår till max 15 Co
från spår till max 10 V
från spår till max 2 Nb
rest Fe, dock minst 50 vikts-% Fe, samt normalt förekommande föroreningar från stålets
- 20 tillverkning.
22. Produkt enligt krav 20, k ä n n e t e c k n a d av att nämnda matrix jämte i matrixen förekommande, sekundärt utskiljda MC-karbider samt hårdfas av annan typ än MX-typ har en kemisk sammansättning som innehåller i vikts-%:
- 25 max 1 Si, 3-10 Cr, och att (W+Mo+V) uppgår till minst 10 vikts-%.
23. Produkt enligt krav 22, k ä n n e t e c k n a d av att nämnda matrix jämte i matrixen förekommande, sekundärt utskiljda MC-karbider samt hårdfas av annan typ än MX-typ har en kemisk sammansättning som innehåller 3-7 Cr och 10-20 (W+Mo+V).
- 30
24. Sätt att tillverka en sammansatt metallprodukt som innehåller 30-90 vol-% av en hårdfas som har formen av väsentligen runda partiklar av huvudsakligen M (C, N)-karbonitrid eller M (C,N,O)-karbonitridoxid, gemensamt benämnda hårdfas av MX-typ, vilka partiklar är väsentligen homogent dispergerade i en matrix av hårdbart stål,
- 35 k ä n n e t e c k n a t av att en pulverblandning innehållande dels pulver av titankarbid, titannitrid och/eller titankarbonitrid i så stor mängd att dess innehåll av titanatomer motsvarar minst 50 % av metallatomerna i nämnda hårdfas av MX-typ i den slutliga

metallprodukten, dels åtminstone huvuddelen av övriga beståndsdelar i den färdiga produkten, mals tillsammans, att av den malda produkten formas en kropp som smältfassintras vid en temperatur mellan 1350- 1600°C och därefter avkyls så att smältfasen bringas att stelna, varvid under nämnda smältfassintring och efterföljande
5 stelning nämnda hårdfaspartiklar av MX-typ får sin slutliga sammansättning och storlek.

25. Sätt enligt krav 24, k ä n n e t e c k n a t av att mängden kol och kväve regleras under den integrerade process som innefattar val och blandning av pulver, malning av
10 pulverblandningen, formning av presskroppar av det malda pulvret samt smältfassintring, så att mängden kol och kväve i atom-% i nämnda hårdfas i den färdiga produkten tillfredsställer förhållandet $0.1 < \frac{N}{C+N} < 0.7$.

26. Sätt enligt krav 25, k ä n n e t e c k n a t av att mängden kol och kväve regleras under den integrerade process som innefattar val och blandning av pulver, malning av
15 pulverblandningen, formning av presskroppar av det malda pulvret samt smältfassintring, så att mängden kol och kväve i atom-% i nämnda hårdfas i den färdiga produkten tillfredsställer förhållandet $0.2 < \frac{N}{C+N} < 0.6$.

20 27. Sätt enligt krav 26, k ä n n e t e c k n a t av att mängden kol och kväve regleras under den integrerade process som innefattar val och blandning av pulver, malning av pulverblandningen, formning av presskroppar av det malda pulvret samt smältfassintring, så att mängden kol och kväve i atom-% i nämnda hårdfas i den färdiga produkten tillfredsställer förhållandet $0.3 < \frac{N}{C+N} < 0.6$.

25 28. Sätt enligt krav 27, k ä n n e t e c k n a t av att mängden kol och kväve regleras under den integrerade process som innefattar val och blandning av pulver, malning av pulverblandningen, formning av presskroppar av det malda pulvret samt smältfassintring, så att mängden kol och kväve i atom-% i nämnda hårdfas i den färdiga
30 produkten tillfredsställer förhållandet $0.4 < \frac{N}{C+N} < 0.5$.

29. Sätt enligt något av kraven 24-28, k ä n n e t e c k n a t av att pulverblandningen utförs med en energiinsats av minst 10 MJ (megajoule)/kg pulver.

30. Sätt enligt krav 29, k ä n n e t e c k n a t av att malningen av pulverblandningen utförs med en energiinsats av minst 20 MJ/kg pulver.

5 31. Sätt enligt krav 29 eller 30, k ä n n e t e c k n a t av att malningen av pulverblandningen utförs med en energiinsats av 10-50 MJ/kg pulver.

32. Sätt enligt något av kraven 24-31, k ä n n e t e c k n a t av att mängden syre regleras under den integrerade processen så att mängden syre i den slutliga produkten uppgår till 0.01-4 atom-% räknat på den totala halten av C+N+O i hårdfasen.

10

33. Sätt enligt något av kraven 24-32, k ä n n e t e c k n a t av att smältfassintringen utförs vid en temperatur av 1450-1510°C under en hålltid av 10 minuter till 2 timmar vid sintringstemperaturen, företrädesvis under en hålltid av 10-60 minuter.

0
1
2
3
4
5
6
7
8
9

SAMMANFATTNING

- Uppfinningen avser en sammansatt metallprodukt, vilken innehåller 30-90 vol-% av en hårdfas som har formen av väsentligen runda partiklar av huvudsakligen M(C,N)-karbonitrid eller M(C,N,O)-karbonitridoxid, gemensamt benämnda hårdfas av MX-typ, där M till minst 50 atom-% utgörs av titan och atomprocentförhållandet mellan C och N skall tillfredsställa villkoret $0.1 < \frac{N}{C+N} < 0.7$, vilka partiklar är väsentligen homogent dispergerade i en matrix av hårdbart stål. Vid tillverkningen av produkten mals en pulverblandning innehållande dels pulver av titankarbid, titannitrid och/eller titankarbonitrid i så stor mängd att dess innehåll av titanatomer motsvarar minst 50 % av metallatomerna i nämnda hårdfas av MX-typ i den slutliga metallprodukten, dels åtminstone huvuddelen av övriga beståndsdelar i den färdiga produkten. Av den malda produkten formas en kropp som smältfassintras vid en temperatur mellan 1350-1600°C och därefter avkyls så att smältfasen bringas att stelna, varvid under nämnda smältfassintring och efterföljande stelning nämnda hårdfaspartiklar av MX-typ får sin slutliga sammansättning och storlek.

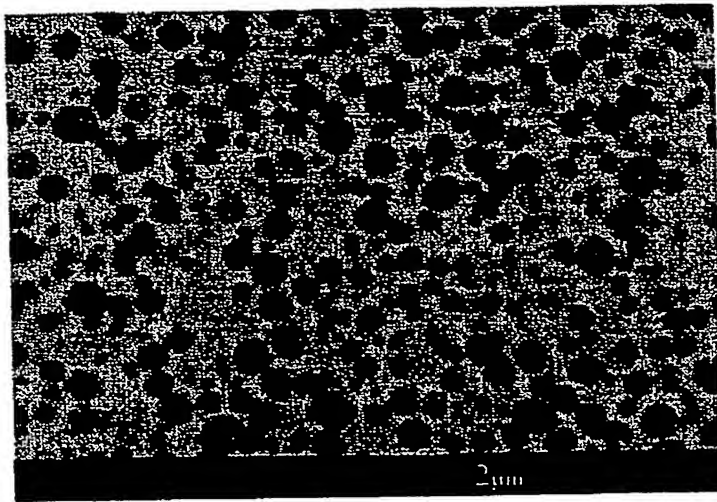


Fig. 1

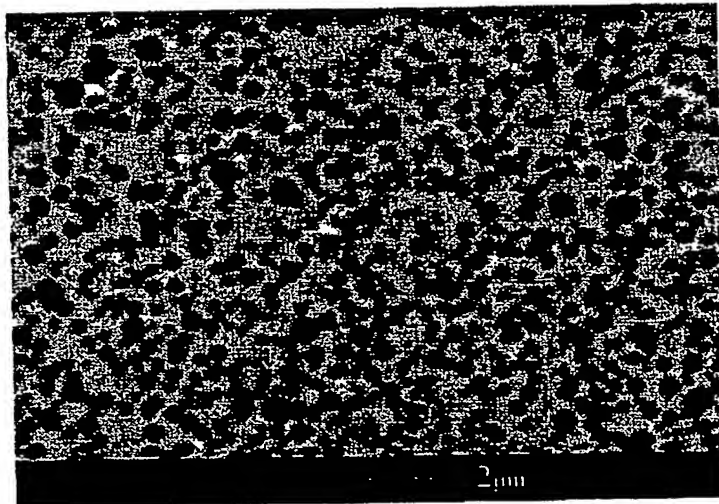


Fig. 2

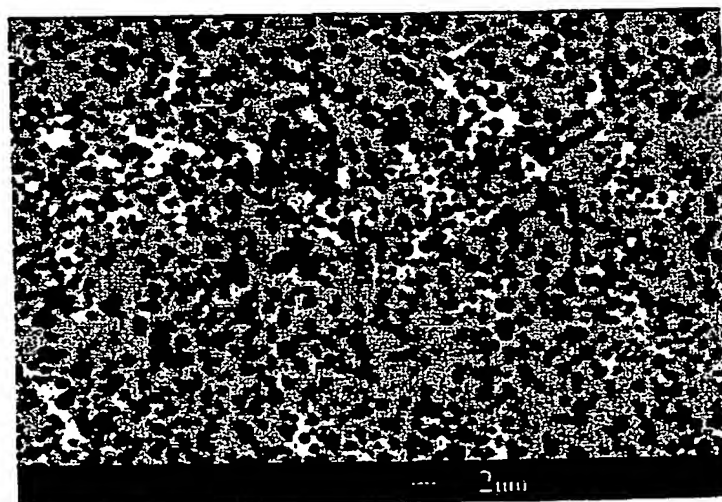


Fig. 3



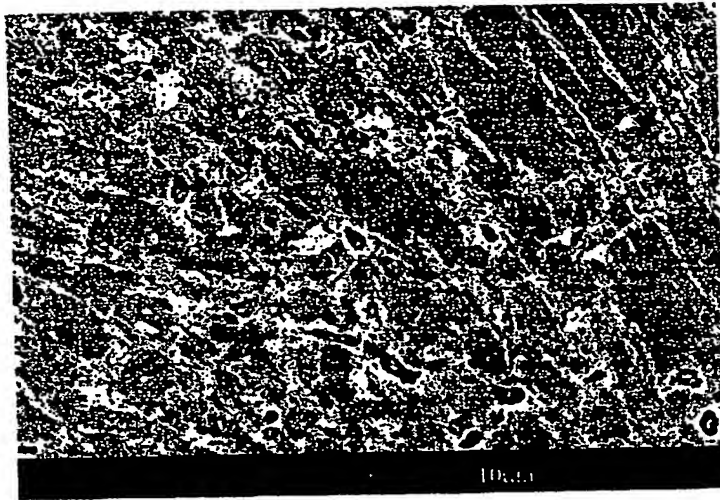


Fig. 6

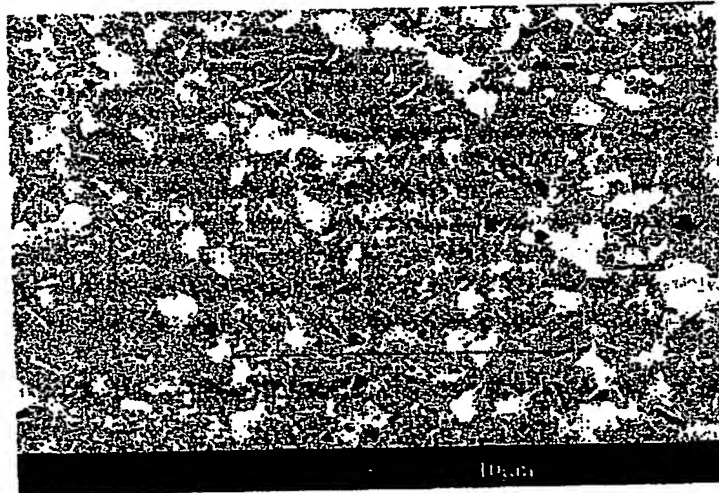


Fig. 7

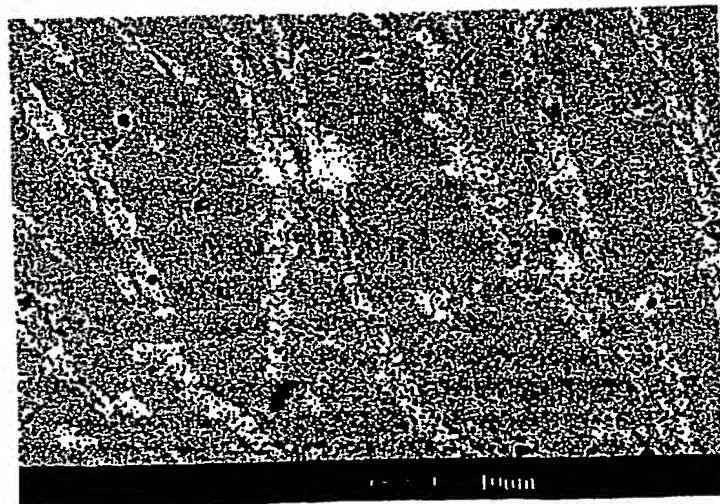


Fig. 8

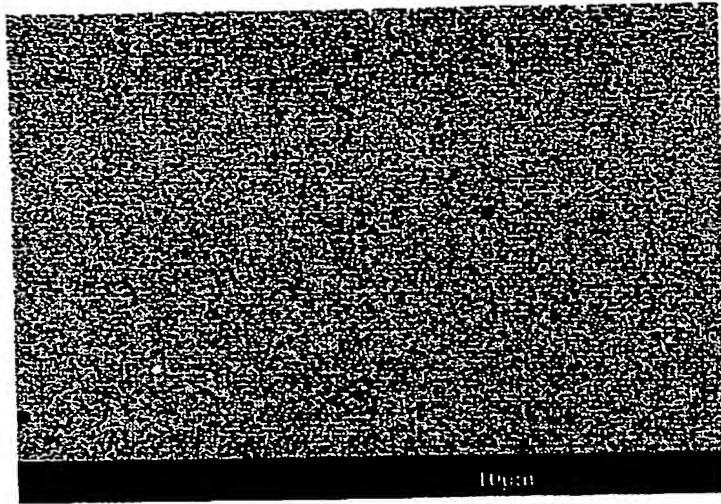


Fig. 9

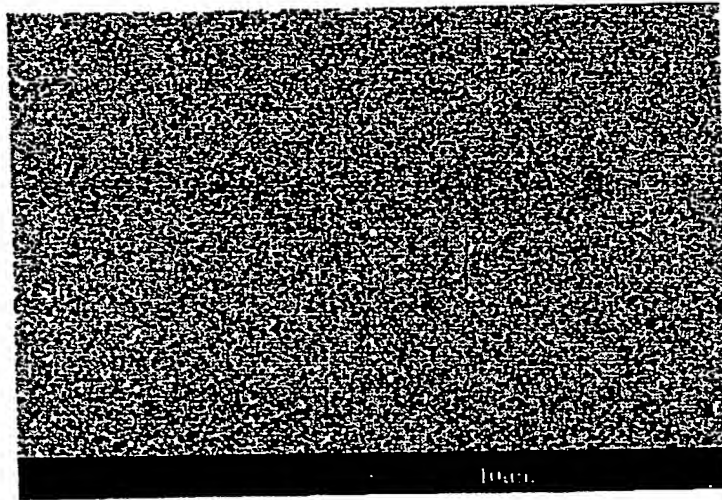


Fig. 10

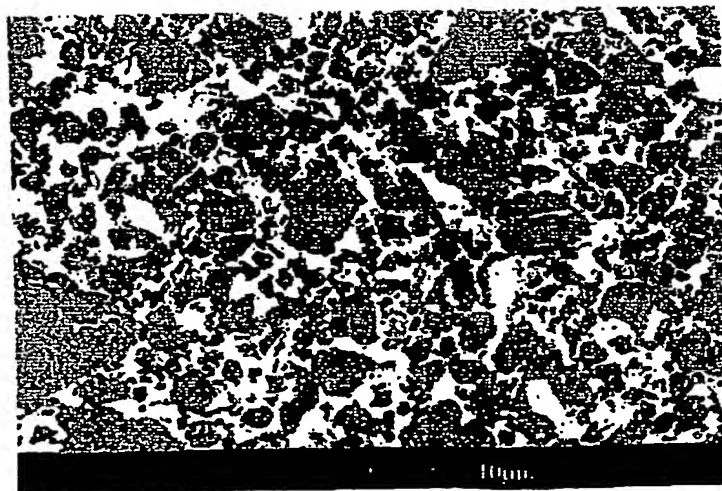


Fig. 11

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.